

El racó de la història: Cent anys del tercer principi de la termodinàmica: 1906-2006

Francesc Mas^{*,**} i Joan Lluís Gómez Estévez^{*,***}

^{*}Subcomissió del Fons Històric de la Biblioteca de Física i Química. Centre de Recursos per a l'Aprenentatge i la Investigació (CRAI) de la Universitat de Barcelona

^{**}Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. A/e: fmas@ub.edu

^{***}Departament de Física Fonamental, Facultat de Física, Universitat de Barcelona. A/e: jlgomez@ub.edu

El Fons Històric de Física i Química de la Biblioteca de les facultats de Química i Física de la Universitat de Barcelona va néixer el 2005 arran de l'Any Mundial de la Física dedicat al centenari de tres de les principals aportacions d'Albert Einstein, publicades el 1905. Per aprofitar el gran nombre de fonts primàries, bàsicament llibres i revistes, que la Biblioteca disposa relatives a les diverses disciplines de la física i la química, així com d'un elevat nombre de monografies escrites pels principals científics que han contribuït al desenvolupament d'aquestes, es va crear una mostra permanent de les principals fonts primàries a partir del 1820, ja que les anteriors es troben al fons de reserva de la Biblioteca de l'edifici històric de la Universitat de Barcelona, relacionades amb les principals disciplines científiques en què es pot dividir la física i la química. Junt amb la mostra es va realitzar una exposició temporal dedicada a l'*annus mirabilis* d'Einstein relatiu a les seves brillants contribucions sobre la relativitat especial, l'efecte fotoelèctric, pel qual va rebre el Premi Nobel de Física el 1921, i el moviment brownià, fetes les tres l'any 1905. L'exposició, junt amb la mostra permanent de la resta del fons històric, es va inaugurar l'octubre del 2005. L'exposició temporal es pot consultar a la web de la Biblioteca de Física i Química (<http://www.bib.ub.edu/biblioteques/fisica-quimica/expositors/>) i es va mantenir durant tot el curs acadèmic 2005-2006 a l'hemeroteca de la Biblioteca de Física i Química. La idea és anar ampliant el fons permanent i realitzar una exposició temporal dedicada a un tema concret de física i química cada curs acadèmic.

Aprofitant que es complien cent anys des que Walther Nernst va publicar el 1906 la primera formulació de l'anomenat *tercer principi de la termodinàmica*, l'exposició temporal per al curs 2006-2007 s'ha dedicat a mostrar les fonts primàries relacionades amb el desenvolupament de la termodinàmica en general i del tercer principi, en particular. L'exposició es pot consultar virtualment a la web de la Biblioteca de Física i Química (http://www.bib.ub.edu/evirtuals/cent_anys/1024.html) i consta de dues parts ben diferenciades, la primera està relacionada amb la fonamentació de la termodinàmica, bàsicament dels seus principis i dels principals personatges que la desenvoluparen al segle XIX. La segona es refereix a les diferents formulacions, no equivalents, del tercer principi de la termodinàmica així com la dels científics que les desenvoluparen, en particular l'abans esmentat Walther Nernst.

La fonamentació de la termodinàmica

Es considera el naixement de la termodinàmica com a ciència el 1824, quan el militar francès Sadi Carnot (figura 1) publica les seves *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* [1] on introdueix el concepte de *rendiment d'una màquina tèrmica* observant que per convertir calor en treball mecànic necessita de dues fonts de calor, una de més calenta, des d'on extreu la calor, i una altra de més freda, a on va parar la resta de la calor extreta que no s'ha pogut convertir en treball. En aquest treball, però, no està clar si Carnot encara feia servir el concepte de calor com un fluid imponderable, el calòric, assumit per la majoria de científics de l'època.

En comptes de fer una introducció històrica de les lleis i principals conceptes de la termodinàmica [2], aquí només farem un breu resum del que diuen els principis de la termodinàmica i dels personatges més rellevants en la seva formulació.



FIGURA 1. Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832).

El principi zero

Aquest principi va ser el darrer a introduir-se i està basat en el concepte d'equilibri tèrmic i de fet introdueix la temperatura,

T , com a variable termodinàmica intensiva. La formulació més recent, deguda a R. H. Fowler del 1931 [3] diu que «Existeix una variable d'estat intensiva, la temperatura, T , que té el mateix valor en tots els sistemes en equilibri i defineix completament l'estat intern d'aquests.» Però, de fet, W. Thomson (Lord Kelvin) [4] i J. C. Maxwell el 1872 [5] ja en van fer una primera introducció. Aquest principi permet introduir el concepte de *isoterma* i de fet és la clau per a l'ús dels termòmetres com a aparells que permeten mesurar la temperatura [6].

El primer principi

Aquest principi, més conegut com a *Llei de conservació de l'energia*, es considera que va ser introduït a mitjans del segle XIX, quasi simultàniament i de forma independent per tres persones, el metge alemany Julius-Robert von Mayer, el físic anglès James Prescott Joule i el fisiòleg i físic alemany Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz. Mayer el 1842, i arran d'un viatge a l'illa de Java, on observà les diferències en el color de la sang entre el seu país natal, més fred i amb més contrast de color entre la sang de les venes i la de les artèries, i el del tròpic, més càlid i molt menys contrast, va inferir que era degut a un menor consum metabòlic en el tròpic, i per tant menys consumició d'oxigen. Això el va portar a relacionar la consumició d'aliments, la producció de calor i el treball que es pot fer, i va arribar a la conclusió que el treball i la calor són interconvertibles.

Va ser Joule (figura 2) qui de forma independent va realitzar diversos experiments (figura 3) per establir l'anomenat *equivalent mecànic de la calor* (1843-1852), que és la relació que hi ha entre el treball produït (ara mesurats en joules) i la calor (mesurada en calories), i va trobar el valor mitjà d' $1 \text{ cal} = (4,14-4,15) \text{ J}$ (el valor actual és de 4,184) [7].

Encara que Mayer i Joule van establir les bases filosòfiques i experimentals que van portar a la formulació de la Llei de conservació de l'energia, de fet ells no van emprar el terme *energia*, sinó només la interconversió entre la calor i el treball. No va ser fins Helmholtz (figura 4), que establí les bases teòriques de la Llei de la conservació de l'energia. El seu interès inicial per la fisiologia el va portar a preocupar-se per les relacions entre la calor animal i els moviments musculars. Més tard es va interessar per altres tipus de sistemes i el 1847 [8] va formular la Llei de la conservació de l'energia de forma que

va incloure tot tipus d'energia així com les seves possibles interconversions en calor i treball.

Encara que molts llibres no el citen hi ha una quarta persona que va contribuir de forma independent a la formulació de la Llei de conservació de l'energia. Es tracta de l'advocat i jutge anglès William Grove, que a la vegada era professor de filosofia natural a la London Institution i un científic actiu. El 1846 va incloure una formulació semblant a la de Helmholtz en el seu llibre *On the Correlation of Physical Forces* [9].

La Llei de la conservació de l'energia o primer principi de la termodinàmica es pot formular, en termes actuals, com: «Existeix una variable d'estat extensiva, l'energia interna, U , la variació de la qual, en un sistema tancat, en repòs i en pre-



FIGURA 2. James Prescott Joule (1818-1889).

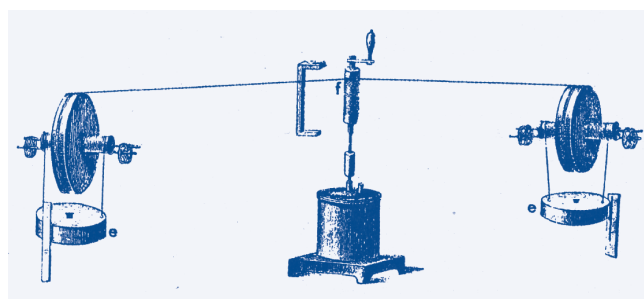


FIGURA 3. Conversió de calor en treball. Aparell ideat per Joule per a mesurar la calor generada en un líquid agitat a partir del treball fet pel pes que cau.

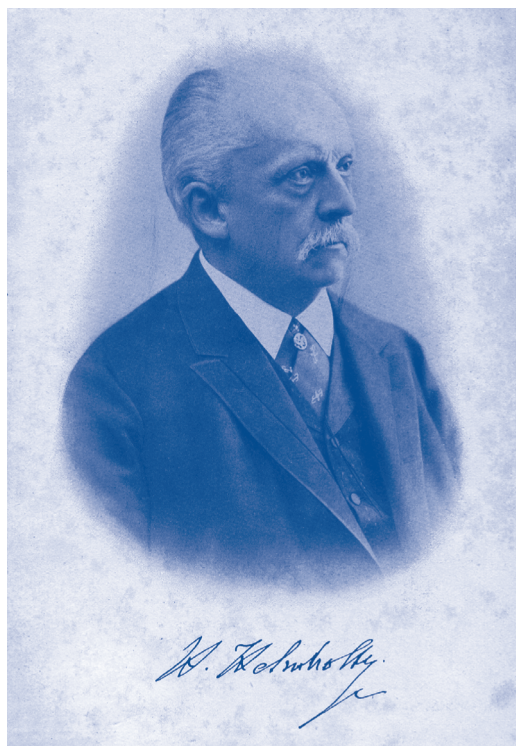


FIGURA 4. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821–1894).

sència de lligams externs, només pot efectuar-se en forma de treball, W , i en forma de calor, Q : $U = \Delta Q + W$.» Per lligam intern s'entén que les forces conservatives associades no poden efectuar treball.

Una de les conseqüències del primer principi és la impossibilitat de construir un mòbil perpetu de primera espècie, que és el que podria produir treball sense consumir cap tipus d'energia. De fet, fins a l'establiment del primer principi de la termodinàmica per Helmholtz, hi havia molta discussió per veure si era possible construir una màquina que produís treball mecànic de forma contínua sense agafar energia d'una font exterior i sense que la màquina patís cap canvi.

El segon principi

Aquest principi està relacionat amb l'espontaneïtat dels processos i la introducció del concepte de *irreversibilitat*, que impossibilita la construcció d'un mòbil perpetu de segona espècie, que és aquell que podria transformar una quantitat íntegra de calor en treball. O sigui que el segon principi va demostrar la impossibilitat de construir una màquina que, ope-

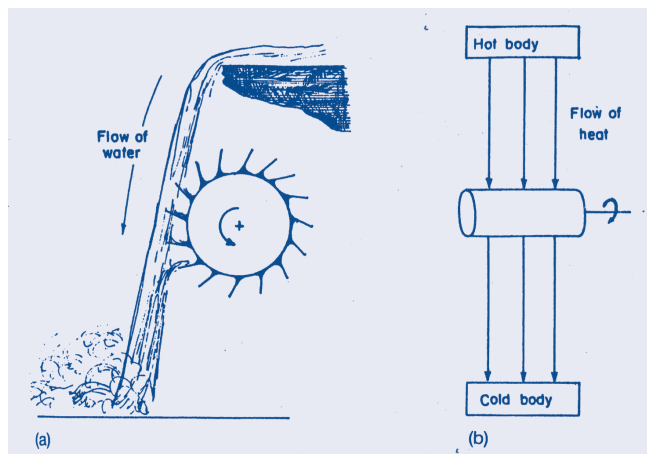


FIGURA 5. De la mateixa manera que l'aigua, que cau en un molí, fa un treball fent rodar la roda, sense pèrdua d'aigua, Carnot pensava que la calor que «cau» d'un estat d'elevada temperatura a un altre de baixa temperatura, realitza un treball sense pèrdua de calor. Ara sabem, gràcies al segon principi de la termodinàmica, que només una part de la calor que cau es converteix en treball.

rant cíclicament, no produís un altre efecte que l'absorció de calor d'un focus i la seva conversió íntegra en una quantitat equivalent d'energia en forma de treball.

Encara que les idees del segon principi ja estan implícites en el treball de Carnot de 1824 (figura 5), no va ser fins que el matemàtic, físic i químic escocès William Thomson (Lord Kelvin) (figures 6a i 6b), qui el 1850–1851 [10] va generalitzar el treball de Carnot a partir de la introducció de l'escala de temperatures absolutes, i el físic i matemàtic alemany Rudolf Julius Emmanuel Clausius (figura 7), qui durant el període 1850–1856 [11] va introduir el concepte de *entropia*, van establir les bases del segon principi, i, en particular, la impossibilitat de convertir, en un procés cíclic, íntegrament la calor en treball. D'aquí ve la generalització del concepte de *rendiment d'una màquina tèrmica*, η , que és màxim quan la màquina efectua un cicle reversible i que només depèn de la temperatura absoluta dels dos focus, calent i fred (conegut ara com a *teorema de Carnot*) $\eta = \frac{(T_c - T_f)}{T_c}$, així com del concepte de *dissipació de l'energia* introduït per Lord Kelvin el 1851–1852.

La formulació actual del segon principi és: «Existeix una variable d'estat extensiva, l'entropia, S , la variació de la qual, durant un procés infinitesimal en què es bescanvia una quantitat de calor, δq , amb el medi a una temperatura, T_{medi} ,

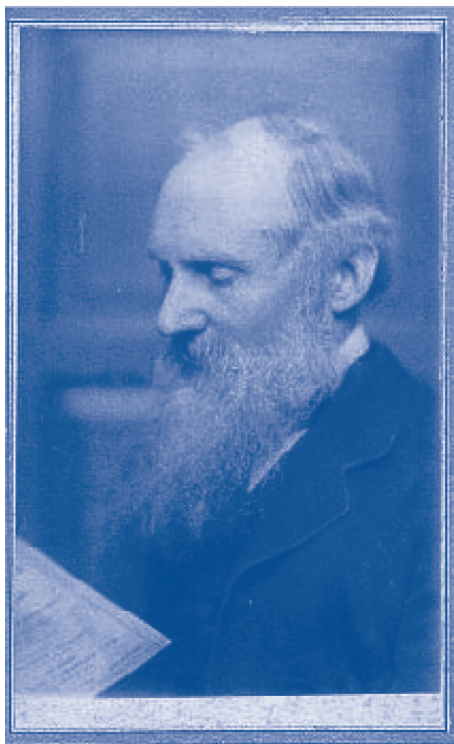


FIGURA 6a. William Thomson (Lord Kelvin) (1824–1907).



FIGURA 6b. Bitllet de 100 lliures esterlines amb la imatge de Lord Kelvin.

és donada per la desigualtat de Clausius: $dS \geq \frac{\delta q}{T_{\text{medi}}}$, on el signe = és per a processos reversibles (d'equilibri) i el > per a processos irreversibles (espontanis).»

Aquesta formulació és equivalent a la de Kelvin-Planck, relacionada amb la impossibilitat en un procés cíclic de convertir en treball tota la calor absorbida d'un sol focus de calor, sense la necessitat de dissipar-ne part en un altre focus, és a dir, qualsevol màquina tèrmica no pot tenir un rendiment del 100 %. I també és equivalent a l'enunciat de Clausius,



FIGURA 7. Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888).

sobre la impossibilitat de transferir calor d'un cos fred a un de calent sense la necessitat d'efectuar treball o, el que és el mateix, no pot funcionar una nevera si no realitzem treball elèctric (l'endoll) [12].

Un enunciat també equivalent però més matemàtic va ser introduït per C. Carathéodory (1909–1925), conegut amb el nom de *principi de Carathéodory* o de la *inaccessibilitat adiabàtica*: «En les proximitats de qualsevol estat d'equilibri termodinàmic existeixen estats tan propers com es vulgui, que són inaccessibles des del primer per un procés adiabàtic», cosa que vol dir que els estats d'equilibri que són accessibles per via adiabàtica (restringint-se a processos reversibles) configuren una superfície a S constant en un diagrama d'estats i, per tant, a cada punt de la superfície hi ha infinits punts tan propers com es vulgui que no hi pertanyen (vegeu el llibre de Zemansky citat a la referència) [6].

La formulació conjunta del primer i segon principi

Si el sistema termodinàmic només pot bescanviar treball hidrostàtic i les transferències infinitesimals de treball i calor tenen lloc de manera reversible, és a dir, tant la pressió com la temperatura del sistema estan sempre definides i, a més a més, són iguals a la pressió i la temperatura del medi en ca-

dascun dels bescanvis infinitesimals d'energia (el sistema està en equilibri tèrmic i mecànic), la combinació del primer i del segon principi porta a una de les equacions fonamentals de la termodinàmica: $TdS - dU - pdV \geq 0$ (on el signe $>$ és per a un procés espontani o irreversible i el signe $=$ és per a un procés reversible o d'equilibri). Per tant, si el procés és reversible, que és la forma més simple de connectar dos estats d'equilibri per poder calcular variacions de magnituds d'estat, l'equació fonamental darrera es pot escriure de les dues formes següents: $dU = TdS - pdV$, $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$.

Aquestes dues equacions, conegudes amb el nom de *equacions de Gibbs*, van ser introduïdes pel físic teòric nord-ame-

ricà Josiah Willard Gibbs (figures 8a i 8b) el 1873 [13] i constitueixen la partida de la formulació de la termodinàmica de l'equilibri en termes dels potencials termodinàmics (representació energètica), la primera, i de les funcions de Massieu (representació entròpica), la segona. Això va permetre trobar relacions entre les variacions infinitesimals de les magnituds termodinàmiques (funcions d'estat) en termes de les variacions d'altres magnituds que interressi controlar durant el procés (les anomenades *variables d'estat*). Els potencials termodinàmics més coneguts són: l'entalpia, $H = U + pV$, introduïda per H. Kammerlingh-Ones l'any 1909, nom grec que vol dir *escalfar dins* i que Gibbs ja va fer servir per estudiar els processos a pressió constant (de fet és la calor bescanviada durant el procés a pressió constant); l'energia (lliure) de Helmholtz, $A = U - TS$, introduïda per Helmholtz l'any 1882, i que està associada a la part d'energia interna, U , que es pot utilitzar (de fet és un procés a volum constant); i l'energia (lliure) de Gibbs, $G = H - TS$, introduïda per Gibbs el 1873, i que és equivalent al concepte d'energia lliure com a energia interna que es pot utilitzar, però ara per a processos a pressió constant i que és la que es fa servir més per als processos químics ja que descriu l'apropament a l'equilibri per a processos a temperatura i pressió constants.

Gibbs està considerat com el fundador de la termodinàmica química ja que en diversos treballs publicats entre 1876 i 1878 [13] va introduir el concepte de *potencial químic*, com a magnitud intensiva associada a les transformacions de la matèria, tant en els canvis de fase (equilibri de fases) com en les reaccions químiques (equilibri químic). En aquests treballs també hi ha la deducció de la seva famosa regla de les fases que descriu el nombre mínim de variables intensives (graus de llibertat) necessaris per caracteritzar completament l'estat d'equilibri de qualsevol sistema termodinàmic multifàsic i multicomponent: $f + l = c + 2$, on l és el nombre de graus de llibertat, f és el nombre de fases que coexisteixen en equilibri i c és el nombre de components (espècies químiques independents, tenint en compte les reaccions químiques que s'hi produeixin) presents en el sistema.

El tercer principi

De fet aquest principi no va ser necessari fins que a principis del segle xx es van desenvolupar tècniques experimentals que permetien refredar els sistemes fins a temperatures properes

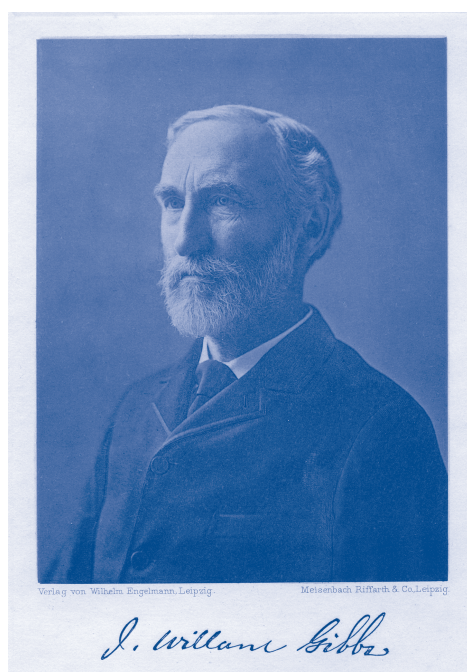


FIGURA 8a. Josiah Willard Gibbs (1839–1903).

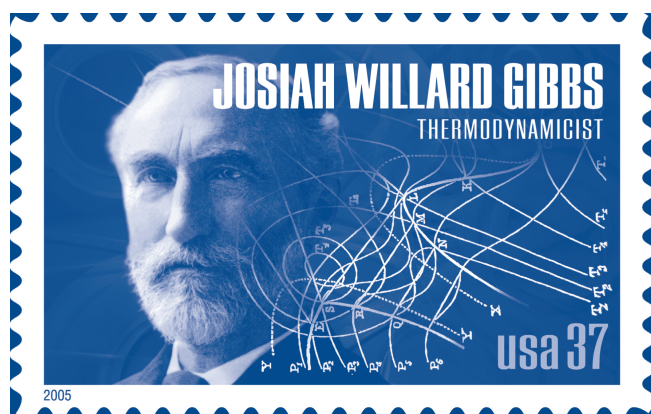


FIGURA 8b. Segell nord-americà commemoratiu de Gibbs com a termodinàmic.

al zero absolut i es va començar a desenvolupar la *mecànica estadística*, que pretenia obtenir propietats termodinàmiques dels sistemes a partir de les propietats moleculars. S'ha de recordar la gran polèmica que hi havia a finals del segle XIX i principis del XX, sobretot a Viena, amb la hipòtesis molecular de la matèria, ja que els científics que no hi creien acusaven, fent servir els conceptes de la recentment introduïda per Freud psicoanàlisi, els que la defensaven de trastorns sexuals de la infància en identificar les molècules amb els testicles del pare.

El físic alemany Walther Hermann Nernst (figura 9), considerat un dels fundadors de la química física, junt amb el fisicoquímic alemany Wilhelm Ostwald, que acabava de fundar el 1887 la revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, el fisicoquímic holandès Jacobus van't Hoff i el fisicoquímic suec Svante Arrhenius, va tenir l'oportunitat d'anar d'ajudant d'Ostwald a la seva càtedra de la Universitat de Leipzig, gràcies als consells del seu director de tesi doctoral (1887) Friedrich Kohlrausch. Encara que més jove que els altres fisicoquímics, a Leipzig va poder iniciar-se en aquest nou camp i va fer la seva primera aportació al món de l'electroquímica amb la ben coneguda equació de Nernst que descriu l'equilibri termodinàmic en les piles galvàniques (1889).

El seu ràpid prestigi, en molta mesura gràcies a la gran difusió i acceptació del seu llibre sobre química teòrica (*Theore-*



FIGURA 9. Walther Hermann Nernst (1864–1941).

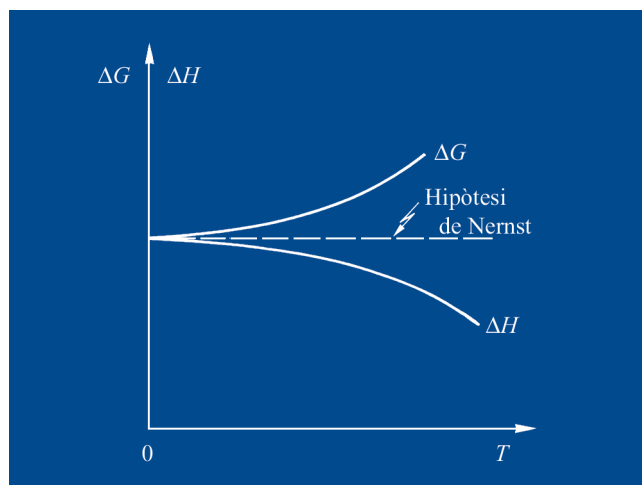


FIGURA 10. Hipòtesi de Nernst: Les variacions de H i G tenen pendent horitzontal comuna a $T = 0$ K.

tische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, 1a edició de 1893), li va permetre accedir a la recentment creada càtedra de Química Física a Göttingen (1891–1905) per després traslladar-se a Berlín, amb l'ajuda de Max Planck. Va ser aquest any que Nernst, a partir dels seus estudis sobre l'aplicabilitat de la termodinàmica a l'equilibri químic a baixes temperatures, va presentar la seva primera formulació del tercer principi en una conferència a Göttingen el 23 de desembre de 1905, encara que no va sortir publicat fins al 1906 [14]. Aquesta primera formulació, coneguda amb el nom de *teorema de la calor de Nernst* (figura 10), es pot expressar en el llenguatge termodinàmic actual com: «Per a qualsevol procés reversible d'un sistema complementat en equilibri intern, es verifica que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \Delta S = 0.$$
 És a dir, la variació d'entropia per a qualsevol procés reversible s'anul·la en el zero absolut de temperatura.»

El teorema de la calor, amb paraules del mateix Nernst, suposa que els sistemes es poden refredar de forma contínua fins al zero absolut i que «a cada petit descens de la temperatura sempre li correspon una petita extracció de calor, i això ha de ser completament cert fins al zero absolut». Això implica que les funcions resposta, el coeficient de dilatació cúbica i el mòdul de compressibilitat isotèrmica, s'anul·lin en el zero absolut, però no així les capacitats calorífiques, tant a volum com a pressió constant, encara que experimentalment sí que es veu que s'anul·len.

A diferència del segon principi, que té moltes formulacions, però totes són equivalents, el tercer principi ha rebut diverses formulacions, però no totes són equivalents i encara avui no hi ha acord en quina formulació és la que es considera bàsica. A continuació farem una breu introducció a les formulacions més importants i les seves implicacions.

El 1911, el físic alemany Max Planck (figura 11) va veure la necessitat d'aquest tercer principi i el va voler formular d'una forma més simple [15]: «El valor de l'entropia d'una substància pura en equilibri s'anul·la en el zero absolut de temperatura:

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.» Aquest enunciat constitueix la base de l'escala termodinàmica d'entropies absolutes. Es pot demostrar que aquest enunciat implica el del teorema de la calor de Nernst, però el contrari no és cert, i per això es considera com un enunciat més fort que no pas el de Nernst. De fet, Planck va imposar que no només la variació de l'entropia s'anul·la en el zero absolut, sinó que és la mateixa entropia la que s'anul·la per a substàncies pures.

A Nernst no li va agradar gaire la formulació de Planck i el 1912 reformulà el seu teorema de la calor, de forma més adient amb els enunciats del primer i segon principi de la termodinàmica, en el sentit de la impossibilitat de trobar mòbils perpetus de primera i segona espècie. Així va enunciar el *prin-*

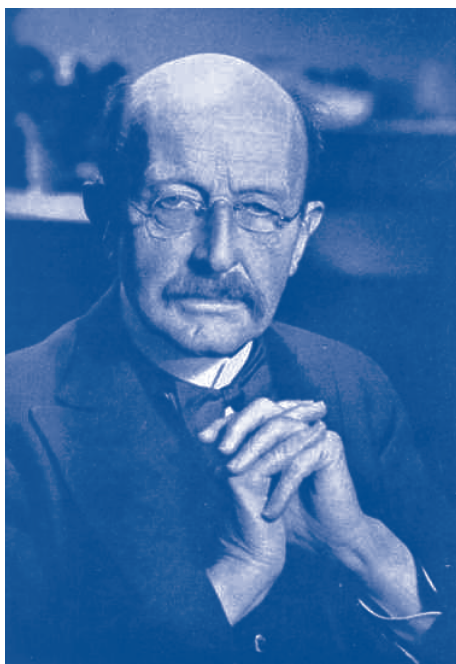


FIGURA 11. Max Planck (1858–1947).

cipi d'inaccessibilitat del zero absolut: «És impossible assolir el zero absolut de temperatura mitjançant un nombre finit d'etapes.» De fet, aquest enunciat és conseqüència del teorema de la calor de Nernst. Això vol dir que no es pot assolir el zero absolut amb un nombre finit de passos. Es pot veure que només al zero absolut, en un diagrama d'estats pV , una isoterma i una adiabàtica coincideixen. Aleshores, és evident que si es vol arribar al zero absolut de temperatura, el procediment per refredar el sistema ha de consistir en una sèrie d'expansions adiabàtiques i de compressions isotèrmiques, però com que les corbes adiabàtiques no es tallen entre si, és impossible arribar a l'adiabàtica d'entropia nul·la, que, com s'ha dit, coincideix amb la isoterma de temperatura absoluta nul·la. Per tant, mitjançant una successió d'expansions adiabàtiques i compressions isotèrmiques es podrà acostar-se tant com es vulgui a la isoterma del zero absolut, però aquesta temperatura mai no es podrà assolir amb un nombre finit de passos.

De fet, una de les importàncies de l'enunciat de Nernst del tercer principi de la termodinàmica és per al càlcul de constants d'equilibri a partir de mesures calorimètriques, ja que per obtenir el valor de la constant a qualsevol temperatura, s'havia d'integrar la variació de l'entalpia de reacció a pressió constant (la calor de reacció) des del zero absolut de temperatura fins a la temperatura considerada, i el problema radicava en el valor de la calor de reacció al zero absolut, cosa que Nernst va resoldre postulant el valor zero amb el seu enunciat del tercer principi. L'any 1920, Nernst va rebre el Premi Nobel de Química (figura 12) per les seves investigacions en la termodinàmica de les reaccions químiques.

Franz Eugen Simon (Sir Francis Simon) (figura 13), que es va doctorar a Berlín, el 1921, sota la direcció de Nernst, va estar sempre interessat en la física de baixes temperatures i en la comprovació de les implicacions del teorema de la calor de Nernst. La persecució dels jueus a l'Alemanya nazi va fer emi-



FIGURA 12. Segell commemoratiu del Premi Nobel de Química atorgat a W. Nernst el 1920 en reconeixement al seu treball en termoquímica.

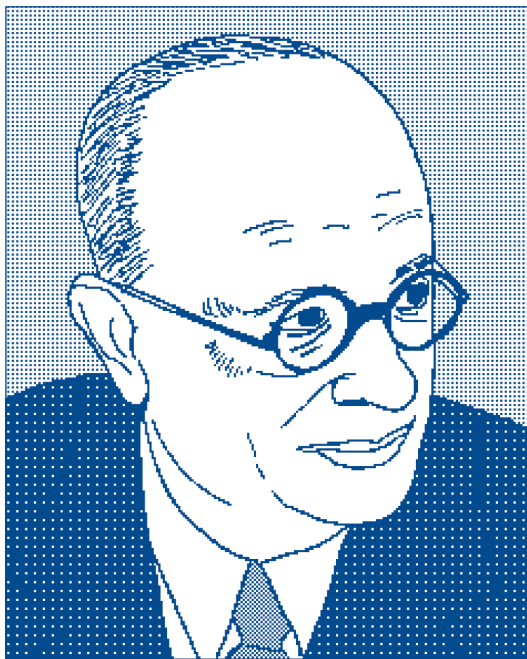


FIGURA 13. Franz Eugen (Sir Francis) Simon (1893–1953).

grar a Simon i el 1933 ja treballa en els laboratoris Calrendon a Oxford, on va consolidar un important grup de treball experimental en baixes temperatures. Va reformular (1927–1930) el teorema de la calor de Nernst per tenir en compte les condicions que ha de satisfer el sistema perquè el comportament experimental a molt baixes temperatures vingui descrit pel teorema de la calor de Nernst. Avui en dia es coneix com a *enunciat de Nernst–Simon* aquesta reformulació [16]: «Les diferències d'entropia desapareixen en el zero absolut de temperatura per a tots els processos reversibles entre estats d'un sistema que estigui en equilibri intern.» Com abans l'enunciat de Planck implica el de Nernst–Simon, però al revés no és cert.

El tercer principi va ser clau en el desenvolupament de la incipient mecànica estadística quàntica, que es va desenvolupar simultàniament amb els nous conceptes de la teoria quàntica de principis del segle xx i als avanços en la física de baixes temperatures. Una de les grans aportacions del teorema de la calor de Nernst és la influència que van tenir els estudis experimentals de baixes temperatures de Nernst amb les incipients teories de les capacitats calorífiques dels sòlids a baixes temperatures. El problema radicava en el fet que segons la mecànica estadística clàssica la capacitat calorífica d'un sòlid no depenia de la temperatura ($C_v = 3R$), llei de Dulong i Petit (1819), però els experiments efectuats a baixes temperatures donaven una dependència amb la temperatura, ja que es feia

cada vegada més petit. Va ser Nernst qui, convidat per Einstein a la reunió Solvay de 1911, on els millors cervells de la física i la química es van reunir per discutir les incipients teories quàntiques, va aportar les primeres idees de per què s'havia d'anul·lar les capacitats calorífiques dels sòlids en el zero absolut, i va donar peu al model d'Einstein de la variació amb la temperatura de les capacitats calorífiques dels sòlids, més endavant generalitzada per M. Born i T. H. von Karman (1911) i P. Debye (1912). Això va portar després a la coneguda estadística quàntica de Bose–Einstein, basada en els primers estudis de Planck sobre la radiació del cos negre.

Resum dels principis de la termodinàmica

Una forma útil i simple de recordar els quatre principis de la termodinàmica és recordar que tres d'ells introdueixen una de les magnituds macroscòpiques més rellevants de la termodinàmica:

- el principi zero, introdueix la temperatura, T ,
- el primer principi, la energia interna, U ,
- el segon principi, l'entropia, S ,

i que els tres principis es poden resumir dient que:

- el primer principi diu que es pot convertir calor en treball (lleï de la conservació de l'energia),
- el segon principi diu que no tota la calor es pot convertir en treball, ja que el màxim rendiment d'una màquina tèrmica ve donat quan aquesta treballa de forma reversible (teorema de Carnot), i sempre és menor que 1 ($\eta = \frac{(T_c - T_f)}{T_c} < 1$), ja que $T_f < T_c$, a menys que el focus fred estigui en el zero absolut ($T_f = 0$), llavors el rendiment seria 1, és a dir, es podria convertir íntegrament calor en treball,
- però el tercer principi diu que això és impossible, ja que el zero absolut de temperatura és inaccessible.

Existeix un quart principi?

De fet va ser Nernst qui va negar l'existència de cap més principi de la termodinàmica després de fer la seva formulació del

tercer. El seu argument, en to informal, era que si el primer principi l'havien formulat tres persones, Mayer, Joule i Helmholtz, que el segon l'havien formulat dues persones (Carnot i Clausius) i el tercer només una persona (Nernst), ja ningú descobriria un quart principi.

Malgrat tot, es troben a la literatura moltes propostes de formulacions d'un quart principi de la termodinàmica [17], de les quals destaquem les que més transcendència han tingut, encara que es considera que no són pròpiament principis ja que es poden deduir a partir d'altres disciplines.

Una formulació està basada en les relacions de reciprocitat d'Onsager: igualtat dels coeficients fenomenològics creuats en sistemes fora de l'equilibri (règim lineal de la termodinàmica dels processos irreversibles). L. Onsager (1931) [18]. De fet Onsager va demostrar aquesta igualtat fent servir conceptes de la mecànica estadística del no-equilibri. Aquest resultat és molt important ja que en estendre la termodinàmica a situacions de no-equilibri, es veu que els processos irreversibles creen entropia i mentre es mantingui el sistema fora de l'equilibri (forces termodinàmiques associades a desequilibris entre les magnituds intensives del sistema) els fluxos termodinàmics (associats a les magnituds termodinàmiques extensives conjugades amb les intensives que estan en desequilibri) depenen de totes les forces. Onsager va desenvolupar el règim lineal, per a processos d'equilibri no gaire lluny de l'equilibri (fenòmens de transport, reaccions químiques acoblades en processos de membranes, etc.) els fluxos depenien de forma lineal de totes les forces, i els coeficients creuats d'aquesta dependència eren iguals (matriu de coeficients simètrica). Això vol dir que la contribució al flux de calor creat per una diferència de potencial tenia el mateix coeficient que la contribució al flux de càrrega (corrent) creat per una diferència de temperatura (fenòmens termoelèctrics, que són el fonament dels termòmetres digitals).

L'altra formulació està basada en l'existència d'una temperatura màxima en l'escala de temperatures, potser dins d'algun tipus d'estrelles, d'un ordre de magnitud entre $(10^{11}-10^{12})$ K. Per a temperatures més altes, és més econòmic dissipar l'excés d'energia afegida al sistema mitjançant la creació d'un gran nombre de partícules fonamentals a una temperatura constant, que augmentar l'energia interna mantenint el nombre de partícules fix [19].

Agraïments

Volem agrair als membres de la subcomissió del Fons Històric de Física i Química de la Biblioteca de les facultats de Química i Física de la Universitat de Barcelona, Isabel Parès, Santiago Alvarez i molt especialment Luis Navarro els seus suggeriments i aclariments de caire històric. L'accés a la versió, encara no publicada, de Luis Navarro sobre la història de la termodinàmica ens ha estat de gran utilitat per a la redacció d'aquest article expositiu. En la part gràfica volem també agrair l'ajuda inestimable de Josep Coll, antic membre del personal de la Biblioteca.

Bibliografia

- 1) CARNOT, S. «Reflexions sobre la potència motriu del foc». A: CARNOT, S.; CLAUSIUS, R.; BARON KELVIN, W. T. *Escrips fonamentals sobre el segon principi de la termodinàmica*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; Vic: Eumo; Barcelona: Pòrtic, 1999. [Presentació, traducció i notes de David Jou] [1a ed., 1824]. També a: *Reflections on the Motive Power of Fire and Other Papers on the Second Law of Thermodynamics*. Nova York: Dover Publications, 2005. [Reimpressió de l'edició original de l'any 1890]
- 2) LAIDLER, K. J. «Thermodynamics». A: *The World of Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1993. [Capítol 4]
- 3) FOWLER, R. H. *Statistical Mechanics*. 2a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1936, p. 187-188; FOWLER, R. H.; GUGGENHEIM, E. A. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1939. [L'enunciat del principi zero en la versió actual es troba a la pàgina 56]
- 4) THOMSON, W. (Lord Kelvin). *Trans. Roy. Soc. [Edimburg]*, (març 1851); *Phil. Mag.*, IV (1852). Vegeu també: THOMSON, W. *Mathematical and Physical Papers*. Vol. I. Cambridge: Cambridge University Press, 1882, p. 235.
- 5) MAXWELL, J. C. *Theory of Heat (With a New Introduction and Notes by Peter Pesic and the 1891 Index by John Strutt, Lord Rayleigh)*. Nova York: Dover Publications, 2001, p. 32 i 336.
- 6) Per a una acurada presentació del concepte de *temperatura* vegeu el capítol 1 del llibre clàssic de Zemansky: ZEMANSKY, M. W. *Calor y termodinàmica*. Madrid: Aguilar, 1973. [Traducció de la cinquena edició anglesa]
- 7) WATSON, E. C. «Joule's Only General Exposition of the Principle of Conservation of Energy». *Am. J. Phys.*, núm. 15 (1947), p. 383. A les pàgines 385-390 es reproduïx l'article original

del mateix Joule intitulat «On Matter, Living Force, and Heat», única presentació feta pel mateix Joule i en forma general de l'anomenat *principi de conservació de l'energia*.

8) HELMHOLTZ, H. L. F. «Über die Erhaltung der Kraft». (1847).

Versió anglesa a «The Correlation and Conservation of Forces» editat per E. L. Youmans. Nova York: D. Appleton, 1868.

9) W. Grove dins del recull d'articles editat per E. L. Youmans. Vegeu la referència anterior. Sobre Grove vegeu l'article de M. L. GOOPAR i V. M. D. HALL, «William Robert Grove and the London Institution, 1841–1845», *Annals of Science*, núm. 39 (1982), p. 229.

10) W. THOMSON, vegeu les referències 1 i 4.

11) CLAUSIUS, R. J. E. *Théorie mécanique de la chaleur*. París, 1888–1893. 2 v. [Versió de F. Folie.] Vegeu també les referències 1 i 12.

12) Sobre les contribucions de Clausius i Max Planck al segon principi de la termodinàmica vegeu el capítol 1 del llibre de Thomas S. KUHN, *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894–1912*. Madrid: Alianza, 1980.

13) GIBBS, J. W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. Vol. I: *Thermodynamics*. Woodbridge; Conneticut: Ox Bow Press, 1993. [Reimpressió de l'edició original de 1906]

14) NERNST, W. «Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen». *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gött.*, núm. 1 (1906), p. 1–40; «Über die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten

Systemen». *Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss*, núm. 52 (1906),

p. 933–940. Sobre Nernst i l'«última llei» vegeu l'article de W. H. CROOPER: «Walther Nernst and the Last Law», *J. Chemical Education*, núm. 64 (març 1987).

15) PLANCK, M. *Vorlesungen über Thermodynamik*. 3a ed. Leipzig: Veit, 1911. L'última edició d'aquest llibre, l'any 1964, conté una biografia de Max Planck i una introducció a la termodinàmica dels processos irreversibles conjuntament amb una bibliografia molt completa sobre la termodinàmica. Versió anglesa: *Treatise on Thermodynamics*. 3a ed. Nova York: Dover Publications, 1990. [Traduït de la setena edició alemanya de 1922] [Reimpressió de la traducció original anglesa de 1926]

16) SIMON, F. E. «Year Book of the Physicial Society». *Phys. Soc.* [Londres] (1956), p. 1. En aquesta referència es pot trobar un resum de les peripècies que es van establir al voltant de la formulació del tercer principi de la termodinàmica.

17) A la pàgina web <http://www.humanthermodynamics.com/4th-Law-Variations.html> es pot trobar una llista de les diferents propostes per a una quarta llei de la termodinàmica.

18) ONSAGER, L. *Phys. Rev.*, núm. 37 (1931), p. 405; núm. 38 (1931), p. 2265; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, núm. 46 (1945), p. 241.

19) HONIG, J. M. *Thermodynamics*. 2a ed. San Diego: Academic Press, 1999. Vegeu el capítol 7: «Final Speculation about Ultimate Temperatures — The Fourth Law of Thermodynamics».